

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01C 7/02

H01C 17/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98811986.2

[43] 公开日 2001 年 2 月 7 日

[11] 公开号 CN 1283304A

[22] 申请日 1998.12.10 [21] 申请号 98811986.2

[30] 优先权

[32] 1997.12.15 [33] US [31] 08/990,707

[86] 国际申请 PCT/US98/26328 1998.12.10

[87] 国际公布 WO99/31677 英 1999.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.9

[71] 申请人 泰科电子有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 宫坂直文 S·M·方

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

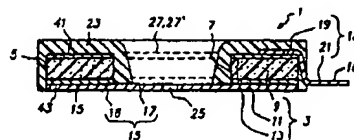
代理人 张志醒

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 电气器件

[57] 摘要

一种电气器件(1),包含由具有 PTC 特性的导电聚合物组份组成的一个电阻元件(9),它与两个金属箔电极(11,13)连接。通过包括以下步骤的方法制备器件:(a)将器件从位于两个金属箔之间的包括导电聚合物组份的一个叠片上切割下来;(b)在切割步骤之后使器件经受至少一个从一个第一温度到一个第二温度的热变化,第一温度最高是($T_m - 100$)℃ 第二温度最高是($T_m - 25$)℃ 及(c)在热变化之后将导电聚合物组份交联。本发明的器件具有低电阻,并可用作电路保护器件。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种电气器件, 包括:

(A) 一个由一种具有 PTC 特性的导电聚合物组份组成的电阻元件,
5 包括:

(1) 一种具有至少 20% 的结晶度且熔点为 T_m 的聚合物成份, 及

(2) 在该聚合物成份中被扩散的一种微粒导电填料; 及

(B) 两个电极, 它们 (i) 附着在电阻元件上, (ii) 包括金属箔,
及 (iii) 能连接至电源,

10 所述器件通过包含以下步骤的方法而制备:

(a) 从位于两个金属箔之间的包含该导电聚合物组份的一个叠片上
切割一个器件;

(b) 在切割步骤之后, 使器件经过至少一个从第一温度到第二温度
的热变化, 第一温度最高是 $(T_m - 100)^\circ\text{C}$, 第二温度最高是 $(T_m - 25)^\circ\text{C}$;

15 及

(c) 在热变化之后交联该导电聚合物组份。

2. 根据权利要求 1 所述的器件, 其特征在于, 所述方法还包括在步骤
(a) 之后并在步骤 (b) 之前将至少一个导电引线 with 金属箔电极的其中之
一相连接。

20 3. 根据权利要求 1 和 2 的其中之一所述的器件, 其特征在于, 所述器
件具有最多 0.100 欧姆的电阻。

4. 根据权利要求 1 至 3 的其中之一所述的器件, 其特征在于, 所述器
件在步骤 (c) 与 1 至 20Mrad 的等价物交联。

25 5. 根据前述权利要求的其中任一所述的器件, 其特征在于, 所述聚合
物成份包括聚乙烯、乙烯共聚物或含氟聚合物。

6. 根据前述权利要求的其中任一所述的器件, 其特征在于, 所述器件
在步骤 (b) 经受至少一个从所述第一温度到所述第二温度又回到所述第一
温度的热循环。

7. 根据前述权利要求的其中任一所述的器件, 其特征在于, 在步骤 (b),

所述第一温度 T_1 低于 23°C .

8. 一种根据权利要求 1 所述的制造电气器件的方法, 其特征在于,

(1) 一种电阻元件, 它 (i) 厚度最多 0.51mm , (ii) 与至少 2Mrad 的等价物交联, 及

5 (2) 在切割步骤之后, 在步骤 (b), 所述器件经过至少一个从第一温度到第二温度然后返回第一温度的热循环, 第一温度最高是 $(T_m - 100)^{\circ}\text{C}$, 第二温度最高是 $(T_m - 25)^{\circ}\text{C}$.

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 所述器件在步骤 (b) 经受至少三个热循环.

10 10. 一种电池组件, 包括:

(1) 一个包括第一和第二端子的电池; 及

(2) 一个根据权利要求 1 所述的器件还包括 (a) 连接所述第一电极的一个第一导电引线, 及 (b) 连接所述第二电极的一个第二导电引线;
所述器件设置为与所述电池的第一端子相接触, 使得所述第一导电引线与该端子以物理和电的方式接触.

15

说明书

电气器件

5 本发明涉及包含导电聚合物的电气器件和制造这种器件的方法。

包含具有 PTC (电阻的正温度系数) 特性的导电聚合物组份的电气器件是众所周知的, 并用作电路保护器件和加热器。这种包含低电阻系数导电聚合物组份的电路保护器件对环境温度和/或电流条件的变化作出响应。在正常条件下, 当与电路中负载串联时, 电路保护器件保持一个低温、低电阻状态。但是在过电流或超温条件下, 器件电阻增大, 有效地切断了流向电路中负载的电流。对很多应用来说, 在正常运行过程中为了使电路的总电阻最小, 希望器件具有尽可能低的电阻。而且, 低电阻允许器件有更高的保持电流, 即最大的稳态电流。在特定环境温度下, 该电流能通过电路保护器件而不使器件“跳”到高电阻状态。尽管可以通过改变尺寸例如使电极之间的距离非常小或者器件面积非常大而用一给定的组份制成低电阻器件, 但最好还是小器件。这种器件在电路板上所占空间更小, 并且通常具有理想的热特性。

实现小器件最常用的技术是利用低电阻系数的组份。已知的是, 在器件装配过程中, 各种加工工艺能增大组份的电阻系数。这些工艺例如照射、封装或曝置于回流焊期间的升高的温度。因此, 希望利用尽可能不增大组份电阻系数的加工工艺, 使得最终的器件具有低电阻。现在, 我们已经发现了一种特殊的加工工艺顺序, 这种顺序有助于生产低电阻器件。在本发明的第一个方面, 提供一种电气器件, 包括:

25 (A) 一个由一种具有 PTC 特性的导电聚合物组份组成的电阻元件, 包括:

(1) 一种具有至少 20% 的结晶度且熔点为 T_m 的聚合物成份, 及

(2) 在该聚合物成份中被扩散的一种微粒导电填料; 及

(B) 两个电极, 它们 (i) 附着在电阻元件上, (ii) 包括金属箔, 及 (iii) 能连接至电源,

所述器件通过包含以下步骤的方法而制备:

(a) 从位于两个金属箔之间的包含该导电聚合物组份的一个叠片上切割一个器件;

5 (b) 在切割步骤之后, 使器件经过至少一个从第一温度到第二温度的热变化, 第一温度最高是 $(T_m - 100)^\circ\text{C}$, 第二温度最高是 $(T_m - 25)^\circ\text{C}$; 及

(c) 在热变化之后交联该导电聚合物组份。

在第二个方面, 本发明提供了一种制造电气器件的方法, 包括:

10 (A) 一种电阻元件, 它 (i) 厚度最多 0.51mm, (ii) 与至少 2Mrad 的等价物交联, 及 (iii) 由一种导电聚合物组份组成。所述导电聚合物组份包括

(1) 一种具有至少 20% 的结晶度且熔点为 T_m 的聚合物成份, 及

(2) 在该聚合物成份中被扩散的一种微粒导电填料; 及

(B) 两个电极, 它们 (i) 附着在电阻元件上, (ii) 包括金属箔, 及 (iii) 能连接至电源,

15 所述器件通过包含以下步骤的方法准备:

(a) 从位于两个金属箔之间的包含该导电聚合物组份的一个叠片上切割一个器件;

20 (b) 在切割步骤之后, 使器件经过至少一个从第一温度到第二温度然后返回第一温度的热循环, 第一温度最高是 $(T_m - 100)^\circ\text{C}$, 第二温度最高是 $(T_m - 25)^\circ\text{C}$; 及

(c) 在热循环步骤之后交联该导电聚合物组份。

在第三个方面, 本发明提供一种电池组件, 包括:

(I) 一个包括第一和第二端子的电池; 及

(II) 根据本发明第一个方面的器件还包括

25 (C) 连接第一电极的一个第一导电引线, 及

(D) 连接第二电极的一个第二导电引线;

所述器件设置为与该电池的第一端子相接触, 使得该第一导电引线与该端子以物理和电的方式接触。

本发明通过附图示出, 附图中,

图1是本发明的器件的剖面图;

图2是本发明的器件的顶视图;

图3是形成本发明的器件的一部分的第一导电引线的顶视图;

图4是连接有第二导电引线的本发明的器件的顶视图;

5 图5是包括一个绝缘层的本发明的器件的顶视图; 及

图6是示出通过本发明的方法和两个比较方法而制成的器件的电阻分布的曲线图。

本发明的电气器件包括一个电阻元件以及第一和第二金属箔, 电阻元件由导电聚合物组份组成。第一和第二金属箔附着于并夹住该电阻元件。导电
10 聚合物组份包括一种聚合物成份和在其中扩散的一种微粒导电填料。聚合物成份包括一种或多种聚合物, 其中的一种最好是通过差式扫描量热计在其未填充状态下测量的具有至少20%结晶度的结晶聚合物。适当的结晶聚合物包括: 一种或多种烯烃, 尤其是例如高密度聚乙烯的聚乙烯的聚合物; 至少一种烯烃和至少一种可与乙烯/丙烯酸、乙烯/乙醛丙烯酸酯、乙烯/乙烯基醋
15 酸盐和乙烯/丁烯丙烯酸酯共聚物共聚的单体共聚物; 熔化可成型的含氟聚合物, 例如聚偏氟乙烯(PVDF)和乙烯/四氟乙烯共聚物(ETFE, 包括三元共聚物); 以及两种或更多这种聚合物的混合。对于一些应用来说, 希望将一种结晶聚合物和另一种聚合物混合, 例如一种弹性体或一种非晶体热塑聚合物, 以便实现特定的物理特性或热特性, 例如, 弹性或最大曝置温度。聚
20 合物成份通常包括组份的总体积中的40-90%, 优选为45-80%, 特别是50-75%。

扩散在聚合物成份中的微粒导电填料可以是任何适当的材料, 包括碳黑、石墨、金属、金属氧化物、导电涂层玻璃或瓷珠、微粒导电聚合物或这些物质的组合。填料的形式可以是粉末、珠粒、薄片、纤维或其他任何适当的
25 的形状。所需的导电填料量由所需的组份的电阻系数和导电填料本身的电阻系数决定。对很多组份来说, 导电填料包括组份的总体积的10-60%, 优选为20-55%, 对用于低电阻电路保护器件的低电阻系数组份来说, 特别为25-50%。

导电聚合物组份可包括附加成分, 例如抗氧化剂、惰性填料、非导电填

料、放射交联剂（通常称为辐射助剂或交联增强剂，例如三聚异氰酸三烯丙酯）、稳定剂、扩散剂、偶联剂、除酸剂（例如 CaCO_3 ），或其它的成分。这些成分通常最多包括总组份的体积的 20%。可通过任何适当的混合方式将导电填料和其他成分扩散到聚合物成分中，例如熔化处理或溶解混合。混合后的组份可以通过任何适当的方法熔化成型，例如熔体挤出、注模、压模或烧结，以产生电阻元件。元件最好是薄片状的，可以是任何形状，例如矩形、正方形、圆形或环形。电阻元件通常的厚度最大是 1.02mm (0.040 英寸)，对很多应用来说更薄，即厚度最大是 0.51mm (0.020 英寸)，优选的最大厚度是 0.38mm (0.015 英寸)。

电阻元件中采用的组份具有正温度系数 (PTC) 特性，即在相对小的温度范围内显示出电阻系数随温度急速增大。在本申请中，术语“PTC”指具有至少为 2.5 的 R_{14} 值和/或至少为 10 的 R_{100} 值的组份或器件，组份或器件最好应具有至少为 6 的 R_{30} 值。其中 R_{14} 是在 14°C 范围的末端和始端处的电阻系数比， R_{100} 是在 100°C 范围的末端和始端处的电阻系数比， R_{30} 是在 30°C 范围的末端和始端处的电阻系数比。通常，本发明的器件中采用的组份显示出远大于那些最小值的电阻系数的增大。

适当的导电聚合物组份公开于：美国专利 No. 4, 237, 441 (van Konynenburg 等)，4, 545, 926 (Fouts 等)，4, 724, 417 (Au 等)，4, 774, 024 (Deep 等)，4, 935, 156 (van Konynenburg 等)，5, 049, 850 (Evans 等)，5, 250, 228 (Baigrie 等)，5, 378, 407 (Chandler 等)，5, 451, 919 (Chu 等)，5, 582, 770 (Chu 等)，5, 747, 147 (Wartenberg 等)，5, 801, 612 (Chandler 等) 以及共同被转让的国际公开 No. WO96/29711 (Raychem 公司公司，1997 年 9 月 26 日出版)。

电阻元件附着到第一和第二叠片状电极上，分别附着到电阻元件的第一面和第二面上。最好是，导电聚合物组份被挤压出或否则形成片，电极可以附着到片上以形成叠片，即导电聚合物夹在箔之间。尽管一个或两个电极可包括导电漆或石墨层，但第一和第二电极两者都包括导电材料，最好是箔形式的金属，例如镍、铜、黄铜、不锈钢，或者一种或多种这类金属的合金。可以采用一种复合薄膜粘结层例如一种导电粘结剂将电极附着到电阻元件

上, 尤其是, 第一和第二电极最好包括电解沉积的金属箔, 例如镍、铜或涂镍的铜。合适的电极公开于: 美国专利 No. 4, 689, 475 (Matthiesen) 和 4, 800, 253 (Kleiner 等) 以及国际专利公开 No. W095/34081 (Raychem 公司, 1995 年 12 月 14 日出版)。

5 器件还可包括一个绝缘层, 绝缘层为器件提供电气保护和环境保护。绝缘层通常覆盖一些或所有金属箔电极和电阻元件的任何暴露表面。合适的绝缘材料包括聚合物, 例如聚酰胺、聚丁烯对苯二酸酯、聚酯、聚乙烯、聚偏二乙烯氟化物、液晶聚合物或环氧树脂。

10 在本发明的方法中, 在切割步骤, 器件从包括位于两个金属箔之间的导电聚合物组份的一个叠片上切割下来。在本申请中, 术语“切割”用于包括将器件的电阻从叠片上分离或分隔出来的任何方法, 例如切割、冲压、剪切、切裁、蚀刻和/或断裂, 如国际专利公开 No. W095/34081 (Raychem 公司, 1995 年 12 月 14 日出版) 所述。

15 然后, 器件经受一个热处理步骤。热处理步骤包括至少一个从第一温度 T1 到第二温度 T2 的变化。热处理步骤最好包括在曝置于第二温度之后再回到第一温度, 由此建立从 T1 到 T2 到 T1 的一个循环。第一温度最高是 $(T_m - 100)^\circ\text{C}$, 优选最高是 $(T_m - 120)^\circ\text{C}$, 尤其最高是 $(T_m - 150)^\circ\text{C}$, 其中 T_m 是聚合物成分的熔点, 通过差式扫描量热仪的吸热峰值而测得。当存在一个以上的峰值时, 例如当聚合物成分包括结晶聚合物的混合物时, T_m 定义为最高的温度峰值的温度。第二温度最高是 $(T_m - 25)^\circ\text{C}$, 优选最高是 $(T_m - 35)^\circ\text{C}$, 特别最高是 $(T_m - 50)^\circ\text{C}$ 。重要的是, 第一温度是聚合物成分的玻璃态转化温度 T_g 以上的一个温度。T1 通常是室温以下的一个温度, 即低于 20°C 。在本方法的一个优选实施例中, 器件要经过至少两个热循环, 最好至少三个热循环。对于一些应用来说, 器件可以经过很多热循环, 例如六个热循环。在热处理步骤过程中, 对于热变化或每一个热循环来说, 器件在第一和
20 第二温度上停留足够的时间以确保整个器件达到指定的温度。器件在 T1 和 T2 上停留的时间周期可以相同也可以不同, 但通常至少 1 分钟, 最好至少 3 分钟, 更好至少 5 分钟, 尤其是至少 10 分钟, 更尤其是至少 15 分钟, 特别地至少 30 分钟, 例如 60 分钟, 从器件达到指定的温度开始测量时间。
25

在热处理步骤中, 可以使用任何适当的热源, 例如炉子(特别是可编程炉子)或其他环境控制室, 或加热灯。温度从T1升高到T2(并回到T1, 如有)的速率可以是方便的速率, 例如 2-30°C/分钟。当热处理步骤是一个热循环时, 从T1到T2的速率与从T2到T1的速率可以是相同的, 也可以是不相同的。

5

热处理步骤之后, 使导电聚合物组份交联。交联可以通过化学方法或照射实现, 例如采用电子束或Co⁶⁰γ辐照源。交联的等级取决于所需的组份的应用, 但通常少于200Mrad的等价物, 最好是基本上少, 即从1至20 Mrad, 优选从1至15 Mrad, 尤其对低压(即低于60伏特)应用来说从2至10 Mrad。对低于30伏特的应用有用的电路保护器件可以通过将器件辐照到至少20Mrad但最多10 Mrad来制成。

10

对于很多应用来说, 需要将至少一个导电引线即第一导电引线连接至金属箔电极的其中之一。通常, 第一和第二导电引线分别连接第一和第二电极。导电引线允许将电极容易连接至电源, 例如电池或电源, 或者连接到电路中, 并能用于控制器件的热输出。为易于制造, 通常作为引线框架的一部分而设置的导电引线最好通过一个中间层例如焊料或导电粘结剂而连接至电极上。该引线连接步骤最好在切割步骤之后并在热处理步骤之前进行。其他组装工艺, 例如应用环氧树脂或其他聚合物这样的电绝缘层, 最好在组装步骤期间进行, 包括引线连接步骤并且在切割步骤之后并在热处理步骤之前进行。

15

20

根据本发明的方法, 接下来, 可以制备器件, 在器件中导电聚合物具有低电阻系数, 即低于100欧姆-厘米, 最好低于20欧姆-厘米, 尤其是低于10欧姆-厘米, 更特别地低于5欧姆-厘米, 尤其低于2欧姆-厘米, 例如低于1欧姆-厘米。对大多数应用来说, 器件通常在20°C的电阻小于1欧姆, 最好是小于0.5欧姆, 特别地小于0.25欧姆, 例如0.050至0.150欧姆。

25

本发明的器件尤其适用于电池组件, 其中, 器件最好与电池的第一或第二端子连接。可以在电池和第一或第二电极之间直接连接, 或者在电池和与第一电极连接的第一导电引线或与第二电极连接的第二导电引线之间连

接。对于一些电池来说,其中,第一和/或第二端子是“按钮”形式的,器件与按钮端子以物理和电的方式连接。器件可以连接到电池的负极端子或正极端子。适用的电池包括镍镉电池、镍-金属氢电池、碱性电池或锂电池。通常,电池组件包括两个或多个电池。这种电池组件在国际公开
5 No. W097/06538 (K. K. Raychem 公司, 1997 年 2 月 20 日出版) 和国际公开 No. W098/20567 (Raychem 公司, 1998 年 5 月 14 日出版) 中示出。

通过附图示出本发明,其中,图 1 示出本发明的电气器件 1 的剖面,包括 PTC 部件 3、第一导电引线 15、第二导电引线 18 和绝缘材料 23。PTC 部件 3 包括第一电极 11、第二电极 13 和由夹在两者之间的导电聚合物组成的
10 电阻元件 9。在图 1 所示的 PTC 部件 3 中,彼此相对的两个电极形成第一表面 43 和第二表面 41。

PTC 部件 3 的顶视图如图 2 所示。PTC 部件 3 包括表面 41 和 43,外圆周 5 和内圆周 7,在中心是带开口 27 的盘的形式。内圆周 7 则限定开口 27。

图 3 示出第一导电引线 15 的顶视图,它具有连接到第一电极 11 的第一
15 部分 16 和延伸跨过 PTC 部件 3 的开口 27 的第二部分 17。在此实施例中,第一部分 16 覆盖第一电极 11 的整个表面。覆盖至少部分开口 27 的第一引线 15 的第二部分 17 用于通过低温焊接、压力或熔焊实现与电池按钮端子的直接电接触。第二部分 17 覆盖至少部分开口 27。

图 4 示出第二导电引线 18 的顶视图,它包括第一部分 19 和第二部分 21。
20 第一部分 19 连接至第二电极 13 并覆盖第二电极 13 的至少部分表面。第二部分 21 延伸出外圆周 5,如果需要可以弯曲,以实现与第二电池或其他电气元件的电接触。第一和第二导电引线 15、18 可以由任何适当的材料制成。例如镍、不锈钢、铜或黄铜或青铜这样的合金。为了便于制造,第二引线 18 通常是引线框架的一部分。

25 图 5 示出已经被绝缘层 23 封装的器件 1 的顶视图。当电池的正极端子置于开口 27' 内时,由于在端子和 PTC 部件 3 之间没有产生电接触而不会出现短路。

本发明通过以下的例子示出,其中例 1 和 2 是比较例。每个例子进行下面的步骤:

制备 PTC 器件

通过将占 54% 重量的碳黑 (RavenTM430U, 可从美洲化学制品获得) 和占 46% 重量的高密度聚乙烯 (PetrotheneTMLB832, 可从 Millenium 获得, “HDPE”) 以 Henschel 混合器预混合配备第一混合物, 以 Buss kneader 混合混合物, 并挤出小球。通过同样的方式将占 51.4% 重量的碳黑和占 48.6% 重量的 HDPE 与混合来配备第二混合物。将第一和第二混合物的小球预混合以给出占 52.7% 重量的碳黑和占 47.3% 重量的 HDPE 的最终混合物, 该混合物用 Egan 挤压机通过压片机头挤出以给出 0.25mm (0.010 英寸) 厚的片。在 200°C 利用冲压装置将挤出的片层叠在厚度约 0.033mm (0.0013 英寸) (可以从 Fukuda 获得) 的两层电解沉积的镍箔之间。层叠片被焊浸到加热到 230°C 的 63% 铅 37% 锡的焊料配方中, 图 2 所示器件由层叠片冲压而成。

器件组装

如图 3 和 4 所示, 第一和第二导电引线通过 63/37 铅/锡焊料的方式连接到 PTC 器件上, 在大约 2 分钟的时间内, 流回进一个温度从 300°C 升高到最大温度 2390°C 的热风炉中。然后通过转移或注模的方式施加一个液晶聚合物的绝缘层。

辐照

利用钴 60 γ 辐照源照射器件以给出总量为 14Mrad 的辐照。

温度循环

器件热循环六次, 每次循环从 -40 到 80 到 -40°C, 速率为 1°C/分钟, 在 -40°C 和 80°C 停留 60 分钟。

例 1 和 2 (比较)

如表 I 所示, 进行器件制备, 数字 1 至 4 指示工艺过程的先后顺序。在每个例子中, 在 250°C 时为所准备的一百个器件测量电阻。最后器件的平均电阻比本发明器件的电阻 (例 3) 高出至少 5%。

例 3

如表 I 所示, 进行器件制备。最后器件的电阻低于传统器件的电阻。器件的电阻分布的比较如图 6 所示。

例子	器件制备步骤				电阻 (莫姆)
	制备	组装	辐照	温度循环	
1	1	2	3	4	53.3
2	1	3	2	4	64.9
3	1	2	4	3	49.0

虽然本文的数字和说明与本发明的特定的实施例相关, 但可以理解, 一个特定的附图中公开的数字可在适当的范围内与其它的数字结合而用于其它的附图, 或一般地用于本发明。可以理解, 上述装置和方法只是对于本发
 5 明的原理的应用的解释性的说明, 在不脱离权利要求书所限定的本发明的使之和范围的条件下, 可以有许多另外的实施例和改进。

说明书附图

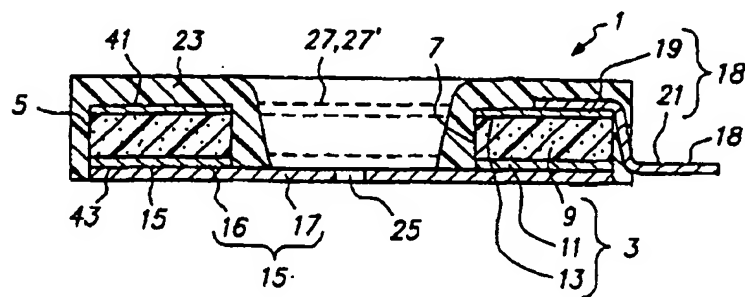


图 1

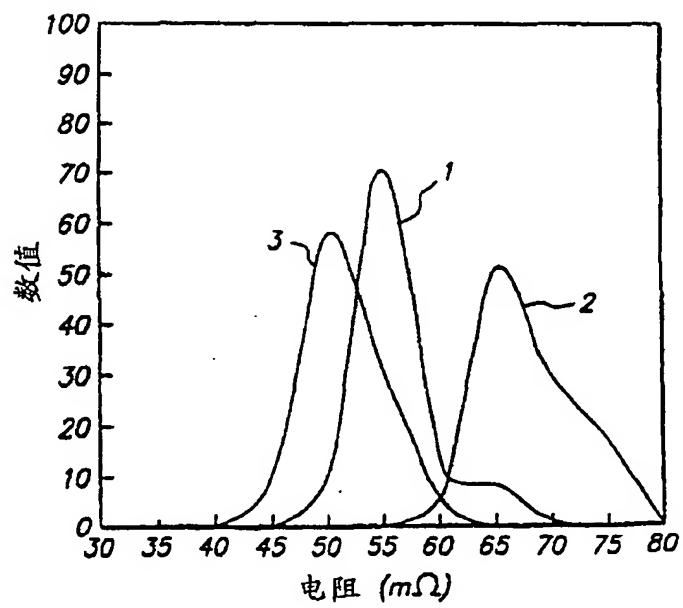


图 6

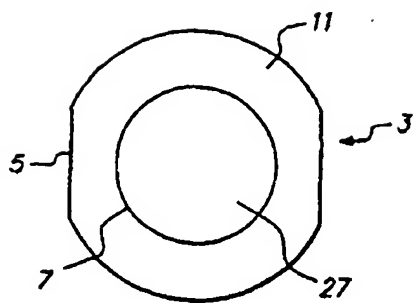


图 2

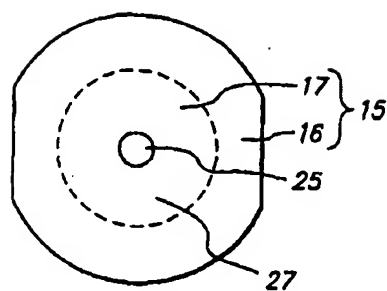


图 3

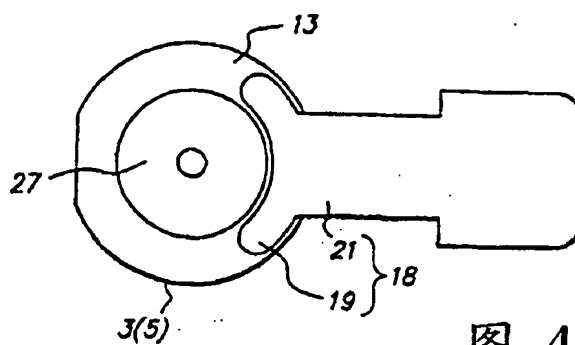


图 4

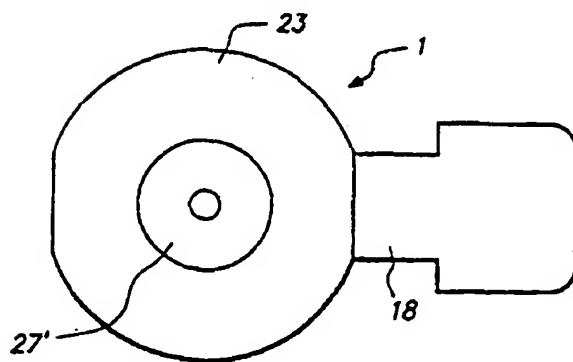


图 5